

明 細 書

ポリマーアロイ、架橋物および燃料ホース

技術分野

- [0001] 本発明は、燃料ホース用材料として好適なポリマーアロイ、該ポリマーアロイの架橋物および該架橋物で構成された燃料ホースに関する。

背景技術

- [0002] アクリロニトリル―ブタジエンゴムなどのニトリル共重合ゴムは、耐油性に優れるため、自動車の燃料系の配管に使用される燃料ホースを初め種々の用途に用いられている。しかし、ニトリル共重合ゴムは耐オゾン性や耐寒性に劣るため、塩化ビニル樹脂をブレンドさせて耐オゾン性等を改良したポリマーアロイが提案され、燃料ホースを中心に自動車部品として広く使用されている。
- [0003] しかしながら、このポリマーアロイに含まれる塩化ビニル樹脂は、廃棄処理により塩素が遊離して環境問題の原因となる可能性があるため、塩素などのハロゲンを含まずに耐オゾン性、耐寒性を改良できる新しい材料が求められている。
- [0004] 塩化ビニルなどのハロゲン含有樹脂を使用せずに耐オゾン性を改良する技術として、ニトリル共重合ゴムと架橋性官能基を有するビニル系樹脂とのポリマーアロイが提案されている(特許文献1参照)。
- [0005] しかしながら、特許文献1に記載のポリマーアロイは、ビニル系樹脂の一部に架橋性官能基を有しているため、混練、乾燥などの処理中に架橋反応により硬化する場合があります、ビニル系樹脂がニトリル共重合ゴム中に十分に微分散せずに耐オゾン性に劣る傾向があった。
- [0006] さらに、近年、環境問題の対策の一つとして大気中へのガソリンの蒸発を低減させることが求められ、自動車などの燃料ホースについても一定水準の耐ガソリン透過性を有していることが必要とされている。また、ガソリンの中でも最近種々の燃料油で好適に使用されるアルコール混合ガソリンに対する耐燃料油性についても優れた特性を有する材料が要求されているが、このポリマーアロイではこれらの特性が十分に改善されていなかった。

[0007] 特許文献1:特開2001-226527号公報

発明の開示

[0008] 本発明の目的は、前記事情に鑑み、耐寒性、耐オゾン性、耐ガソリン透過性及び耐燃料油性(特に耐アルコール混合ガソリン性)に優れた、燃料ホース用材料として好適なポリマーアロイ、該ポリマーアロイの架橋物及び該架橋物で構成された燃料ホースを提供することである。

[0009] 上記目的を達成するために、以下の1-9の発明が提供される。

1. ニトリル共重合ゴム(A)を40-90重量%、及びアクリル樹脂(B)を10-60重量%含有して成り、

前記アクリル樹脂(B)が、(メタ)アクリル酸エステル単量体単位と α , β -エチレン性不飽和ニトリル単量体単位とを有し、

前記 α , β -エチレン性不飽和ニトリル単量体単位の、前記アクリル樹脂(B)の総量に対する含有量が27重量%超過、65重量%以下であるポリマーアロイ。

2. 前記ニトリル共重合ゴム(A)が、 α , β -エチレン性不飽和ニトリル単量体単位を含むものであり、該 α , β -エチレン性不飽和ニトリル単量体単位の、前記ニトリル共重合ゴム(A)中の含有量が30-80重量%である上記1に記載のポリマーアロイ。

3. 前記(メタ)アクリル酸エステル単量体単位の、前記アクリル樹脂(B)中の含有量が40-65重量%である上記1に記載のポリマーアロイ。

4. 前記 α , β -エチレン性不飽和ニトリル単量体単位の、前記アクリル樹脂(B)の総量に対する含有量が35重量%以上、60重量%以下である上記1に記載のポリマーアロイ。

5. 前記ニトリル共重合ゴム(A)の、前記ニトリル共重合ゴム(A)および前記アクリル樹脂(B)の総量に対する含有量が60-80重量%である上記1に記載のポリマーアロイ。

6. 前記アクリル樹脂(B)の、前記ニトリル共重合ゴム(A)および前記アクリル樹脂(B)の総量に対する含有量が20-40重量%である上記1に記載のポリマーアロイ。

7. 架橋剤をさらに含有する上記1に記載のポリマーアロイ。

8. 上記7に記載のポリマーアロイを架橋してなる架橋物。

9. 上記8に記載の架橋物で構成される燃料ホース。

なお、本明細書でいう「ー」は、特に断りのない限り、その前後に記載される数値を下限値及び上限値として含む意味である。

発明を実施するための最良の形態

[0010] ポリマーアロイ

本発明のポリマーアロイは、ニトリル共重合ゴム(A)と、アクリル樹脂(B)とを含有して成る。

[0011] ニトリル共重合ゴム(A)

本発明で使用するニトリル共重合ゴム(A)は、 α 、 β -エチレン性不飽和ニトリル単量体と、該単量体と共重合可能な他の単量体とを共重合し、必要に応じて主鎖の炭素-炭素不飽和結合を水素化して成るゴムである。

[0012] α 、 β -エチレン性不飽和ニトリル単量体としては、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、 α -クロロアクリロニトリルなどが挙げられる。中でも、アクリロニトリルが好ましい。 α 、 β -エチレン性不飽和ニトリル単量体単位の、ニトリル共重合ゴム(A)中の含有量は、好ましくは30〜80重量%、より好ましくは35〜60重量%である。 α 、 β -エチレン性不飽和ニトリル単量体単位の含有量が少なすぎると架橋物が耐燃料油性(特に耐アルコール混合ガソリン性)に劣り、逆に多すぎると耐寒性に劣る傾向がある。

[0013] α 、 β -エチレン性不飽和ニトリル単量体と共重合可能な他の単量体としては、共役ジエン単量体、非共役ジエン単量体、 α -オレフィン、芳香族ビニル単量体、フッ素含有ビニル系単量体、 α 、 β -エチレン性不飽和モノカルボン酸、 α 、 β -エチレン性不飽和多価カルボン酸またはその無水物、 α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸エステル単量体、共重合性の老化防止剤などが挙げられる。

[0014] 共役ジエン単量体としては、1, 3-ブタジエン、イソプレン、2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエン、1, 3-ペンタジエンなどが挙げられる。中でも、1, 3-ブタジエンが好ましい。非共役ジエン単量体は、炭素数が5〜12のものが好ましく、1, 4-ペンタジエン、1, 4-ヘキサジエン、ビニルノルボルネン、ジシクロペンタジエンなどが挙げられる。 α -オレフィンとしては、炭素数が2〜12のものが好ましく、エチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテンなどが挙げられる。芳香族

ビニル単量体としては、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルピリジンなどが挙げられる。フッ素含有ビニル系単量体としては、フルオロエチルビニルエーテル、フルオロプロピルビニルエーテル、*o*-トリフルオロメチルスチレン、ペンタフルオロ安息香酸ビニル、ジフルオロエチレン、テトラフルオロエチレンなどが挙げられる。 α 、 β -エチレン性不飽和モノカルボン酸としては、アクリル酸、メタクリル酸などが挙げられる。 α 、 β -エチレン性不飽和多価カルボン酸としては、イタコン酸、フマル酸、マレイン酸などが挙げられる。 α 、 β -エチレン性不飽和多価カルボン酸の無水物としては、無水イタコン酸、無水マレイン酸などが挙げられる。

[0015] α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸エステル単量体としては、メチルアクリレート、エチルアクリレート、*n*-ドデシルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルメタクリレートなどの、炭素数1〜18のアルキル基を有する(メタ)アクリレート;メトキシメチルアクリレート、メトキシエチルメタクリレートなどの、炭素数2〜12のアルコキシアルキル基を有する(メタ)アクリレート; α -シアノエチルアクリレート、 β -シアノエチルアクリレート、シアノブチルメタクリレートなどの、炭素数2〜12のシアノアルキル基を有する(メタ)アクリレート;2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレートなどの、炭素数1〜12のヒドロキシアルキル基を有する(メタ)アクリレート;マレイン酸モノエチル、イタコン酸モノ*n*-ブチルなどの α 、 β -エチレン性ジカルボン酸モノアルキルエステル;マレイン酸ジメチル、フマル酸ジメチル、イタコン酸ジメチル、イタコン酸ジエチルなどの α 、 β -エチレン性ジカルボン酸ジアルキルエステル;ジメチルアミノメチルアクリレート、ジエチルアミノエチルアクリレートなどのアミノ基含有 α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸エステル;トリフルオロエチルアクリレート、テトラフルオロプロピルメタクリレートなどのフルオロアルキル基含有(メタ)アクリレート;フルオロベンジルアクリレート、フルオロベンジルメタクリレートなどのフッ素置換ベンジル(メタ)アクリレート;などが挙げられる。

[0016] 共重合性の老化防止剤としては、N-(4-アニリノフェニル)アクリルアミド、N-(4-アニリノフェニル)メタクリルアミド、N-(4-アニリノフェニル)シンナムアミド、N-(4-アニリノフェニル)クロトンアミド、N-フェニル-4-(3-ビニルベンジルオキシ)アニリン、N-フェニル-4-(4-ビニルベンジルオキシ)アニリンなどが挙げられる。

[0017] 本発明で用いるニトリル共重合ゴム(A)には、実質的にハロゲンが含有されていないことが好ましい。具体的には、ハロゲン含有量が、0.5重量%以下であることが好ましく、より好ましくは0.1重量%以下、特に好ましくは0重量%である。ハロゲン含有量が少なければ少ないほど、廃棄処理時のハロゲン遊離量が低減できるというメリットがある。

[0018] 本発明に用いるニトリル共重合ゴム(A)のムーニー粘度(ML_{1+4} , 100°C)は、好ましくは10〜300、より好ましくは20〜250、特に好ましくは30〜200である。ムーニー粘度が小さすぎると架橋物の機械的物性が劣る場合があり、逆に大きすぎると加工性に劣る場合がある。

[0019] 本発明で使用するニトリル共重合ゴム(A)の製造方法は、特に限定されず、公知の方法に従って単量体を重合すればよい。

[0020] アクリル樹脂(B)

本発明で使用するアクリル樹脂(B)は、(メタ)アクリル酸エステル単量体単位を含有する。(メタ)アクリル酸エステル単量体単位の、アクリル樹脂(B)中の含有量は、好ましくは40〜65重量%である。

[0021] さらに本発明で使用するアクリル樹脂(B)は、 α , β -エチレン性不飽和ニトリル単量体単位を含有する。 α , β -エチレン性不飽和ニトリル単量体としては、上述したニトリル共重合ゴム(A)における場合と同様のものが挙げられる。中でも、(メタ)アクリロニトリルが好ましい。

[0022] α , β -エチレン性不飽和ニトリル単量体単位の、アクリル樹脂(B)の総量に対する含有量は、27重量%超過、65重量%以下、好ましくは35重量%以上、60重量%以下である。 α , β -エチレン性不飽和ニトリル単量体単位を上記範囲含有することで、本発明のポリマーアロイの耐オゾン性を低下させることなく、耐燃料油性(特に耐アルコール混合ガソリン性)を向上させることができる。 α , β -エチレン性不飽和ニトリル単量体単位の含有量が少なすぎると耐アルコール混合ガソリン性が低下し、多すぎると耐オゾン性が低下する傾向がある。

[0023] 本発明で使用するアクリル樹脂(B)の、(メタ)アクリル酸エステル単量体単位は、アクリル酸エステル単独重合単位;メタクリル酸エステル単独重合単位;アクリル酸エス

テルとメタクリル酸エステルとの共重合単位;アクリル酸エステルおよびメタクリル酸エステルの一方または双方と、これらと共重合可能な単量体との共重合単位;のいずれの態様であってもよい。

- [0024] (メタ)アクリル酸エステル単量体としては、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸n-ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸t-ブチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸オクチルなどが挙げられる。
- [0025] (メタ)アクリル酸エステルと共重合可能な単量体としては、アクリル酸エステルおよびメタクリル酸エステルの一方または双方と共重合できるものであれば特に限定されないが、主鎖に不飽和結合を導入しない単量体が好ましく、また、架橋性官能基を導入しない単量体が好ましい。このような単量体としては、芳香族ビニル単量体、ビニルエステル単量体、ビニルエーテル単量体などが挙げられる。芳香族ビニル単量体としては、スチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレンなどが挙げられる。ビニルエステル単量体としては、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニルなどが挙げられる。ビニルエーテル単量体としては、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、ヒドロキシブチルビニルエーテルなどが挙げられる。
- [0026] 本発明に用いるアクリル樹脂(B)には、実質的にハロゲンが含有されていないことが好ましい。具体的には、ハロゲン含有量が、0.5重量%以下であることが好ましく、より好ましくは0.1重量%以下、特に好ましくは0重量%である。ハロゲン含有量が少なければ少ないほど、上述したニトリル共重合ゴム(A)における場合と同様のメリットがある。
- [0027] 本発明に用いるアクリル樹脂(B)の重量平均分子量(Mw)は、特に限定されないが、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィ(GPC)におけるポリスチレン換算値で、好ましくは50,000〜4,000,000、より好ましくは100,000〜2,000,000、特に好ましくは200,000〜1,500,000である。重量平均分子量が小さすぎると、耐オゾン性が低下する場合がある。また、重量平均分子量が高すぎると、成形加工性が劣る場合がある。
- [0028] 本発明に用いるアクリル樹脂(B)の製造方法は特に限定されないが、乳化重合、

懸濁重合などにより粒子状態で得ることが好ましい。乳化重合、懸濁重合などにおいては、シード重合を行ってよい。

- [0029] 粒子状態で得る場合のアクリル樹脂(B)の平均粒径は特に限定されないが、好ましくは $10\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $2\mu\text{m}$ 以下である。平均粒径が大きすぎると架橋物の耐オゾン性が低下する傾向がある。アクリル樹脂(B)の平均粒径は、重合条件によって制御することが可能である。また、塊状のアクリル樹脂(B)をジェット気流式粉碎機、機械衝突式粉碎機、ロールミル、ハンマーミル、インペラブレーカーなどの粉碎装置により粉碎し、得られた粉碎物を風力分級装置、ふるい分級装置などの分級装置に導入して分級することにより、アクリル樹脂の粒子径を調整することもできる。
- [0030] ニトリル共重合ゴム(A)およびアクリル樹脂(B)の総量に対するニトリル共重合ゴム(A)の含有量は、40〜90重量%、好ましくは60〜80重量%である。また、ニトリル共重合ゴム(A)およびアクリル樹脂(B)の総量に対するアクリル樹脂(B)の含有量は、10〜60重量%、好ましくは20〜40重量%である。ニトリル共重合ゴム(A)の含有量が少なすぎ、アクリル樹脂(B)の含有量が多すぎると、ゴム弾性が失われ、逆にニトリル共重合ゴム(A)の含有量が多すぎ、アクリル樹脂(B)の含有量が少なすぎると耐オゾン性に劣る傾向がある。
- [0031] 本発明に係るポリマーアロイには、ニトリル共重合ゴム(A)およびアクリル樹脂(B)以外に、本発明の効果、目的を阻害しない範囲で、ニトリル共重合ゴム(A)及びアクリル樹脂(B)以外のゴムや樹脂を含有させてもよい。これらのゴムあるいは樹脂の含有量は、ニトリル共重合ゴム(A)およびアクリル樹脂(B)の総量100重量部に対し、通常20重量部以下、好ましくは15重量部以下である。これらのゴム等の含有量が多すぎると、ポリマーアロイの耐ガソリン透過性、耐寒性および耐オゾン性が劣る場合がある。
- [0032] 本発明に係るポリマーアロイには、一般的なゴムに使用される配合剤、例えば、カーボンブラック、シリカなどの補強剤；炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、クレー、カオリンクレー、タルク、微粉タルク、マイカ、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、ケイ酸、ケイ酸マグネシウム、ケイ酸アルミニウム、ケイ酸カルシウムなどの充填剤； α 、 β -不飽和カルボン酸金属塩；顔料；老化防止剤などを含有させてもよい。

- [0033] さらに本発明のポリマーアロイには、下記一般式1で表されるジカルボン酸化合物(a)と分子内にエーテル結合を有するアルコール(b)とのエステル化合物(c)を配合すると、耐オゾン性がより向上して好ましい。

一般式1:



(式中のRは炭素数2〜10のアルキレン基を表す。)

一般式1で表されるジカルボン酸化合物(a) (以下、化合物(a)という場合がある)のアルキレン基Rは、直鎖状のものが好ましく、特に直鎖状のアルキレン基の両末端にカルボキシル基が結合しているものがより好ましい。また、アルキレン基Rの炭素数は2〜10、好ましくは4〜8である。アルキレン基の炭素数が少なすぎると加硫物の耐オゾン性に劣る。逆に、炭素数が多すぎるとゴム組成物が混練できなかつたり、エステル化合物(c)が加硫物の表面にブリーディングしたりする。

- [0034] 化合物(a)の具体例としては、コハク酸、グルタル酸、メチルコハク酸、アジピン酸、ジメチルコハク酸、ピメリン酸、スベリン酸、テトラメチルコハク酸、アゼライン酸、セバチン酸などが挙げられる。
- [0035] 分子内にエーテル結合を有するアルコール(b) (以下、アルコール(b)という場合がある)は、炭素数が好ましくは4〜10、より好ましくは6〜8のものであり、一価のアルコールが好ましい。アルコール(b)の分子に含有されるエーテル結合の数は好ましくは1〜4、より好ましくは1〜2である。エーテル結合の数が多すぎると、架橋物の耐オゾン性が劣る場合がある。
- [0036] 好ましいアルコール(b)の具体例としては、メトキシプロピルアルコール、エトキシエチルアルコールまたはプロポキシメチルアルコールなどの炭素数4でエーテル結合数1のアルコール;ジメトキシエチルアルコールまたはメトキシエトキシメチルアルコールなどの炭素数4でエーテル結合数2のアルコール;メトキシブチルアルコール、エトキシプロピルアルコール、プロポキシエチルアルコールなどの炭素数5でエーテル結合数が1のアルコール;ジメトキシプロピルアルコール、メトキシエトキシエチルアルコール、ジエトキシメチルアルコールなどの炭素数5でエーテル結合数2のアルコール;ブトキシエチルアルコール、プロポキシプロピルアルコール、エトキシブチルアルコー

ル、メトキシペンチルアルコールまたはペントキシエチルアルコールなどの炭素数6でエーテル結合数1のアルコール;ジメトキシブチルアルコール、メトキシエトキシプロピルアルコール、ジエトキシエチルアルコールなどの炭素数6でエーテル結合数2のアルコール;ブトキシプロピルアルコール、プロポキシブチルアルコール、エトキシペンチルアルコール、メトキシヘキシルアルコールなどの炭素数7でエーテル結合数1のアルコール;ジメトキシペンチルアルコール、メトキシエトキシブチルアルコール、メトキシプロポキシプロパンなどの炭素数7でエーテル結合数2のアルコール;ペントキシプロピルアルコール、ブトキシブチルアルコール、プロポキシペンチルアルコール、エトキシヘキシルアルコール、メトキシヘプチルアルコールなどの炭素数8でエーテル結合数1のアルコール;ブトキシエトキシエチルアルコール、プロポキシプロポキシエチルアルコール、プロポキシエトキシプロピルアルコール、エトキシプロポキシプロピルアルコール、メトキシブトキシプロピルアルコール、エトキシエトキシブチルアルコールなどの炭素数8でエーテル結合数2のアルコール;を挙げることができる。

[0037] エステル化合物(c)としては、上記の一般式1で表される化合物(a)とエーテル結合を有するアルコール(b)とを任意に組み合わせたものを用いることができる。通常、モノエステル化合物およびジエステル化合物が用いられるが、好ましいものは、ジエステル化合物である。具体例としては、好ましくはジブトキシエチルアジペート、ジ(ブトキシエトキシエチル)アジペートなどが挙げられ、特に好ましくはジ(ブトキシエトキシエチル)アジペートである。

[0038] エステル化合物(c)の配合量は、ポリマーアロイ中のニトリル共重合ゴム(A)100重量部に対し、5〜85重量部、好ましくは15〜70重量部、より好ましくは25〜60重量部である。エステル化合物の配合量が少なすぎると架橋物の耐オゾン性が劣り、逆に、多すぎるとゴム弾性が劣る。

[0039] 本発明に係るポリマーアロイは、ニトリル共重合ゴム(A)、アクリル樹脂(B)および必要に応じて配合される上記配合剤等を、たとえばロールやバンバリーなどの混合機を用い、加熱下で混合するドライブレンド法などにより調製することができる。また、ニトリル共重合ゴム(A)とアクリル樹脂(B)をラテックス状態で混合して凝固させるラテックス共沈法を用いて調製してもよい。

[0040] 架橋性のポリマーアロイ

本発明においては、上記ポリマーアロイにさらに架橋剤を配合して、架橋性のポリマーアロイとすることができる。架橋剤としては、硫黄系架橋剤、有機過酸化物、ポリアミン系架橋剤などが挙げられる。

[0041] 硫黄系架橋剤としては、粉末硫黄、沈降硫黄などの硫黄；4, 4'-ジチオモルホリンやテトラメチルチウラムジスルフィド、テトラエチルチウラムジスルフィド、高分子多硫化物など有機硫黄化合物；などが挙げられる。

[0042] 有機過酸化物としては、ジアルキルパーオキシド類、ジアシルパーオキシド類、パーオキシエステル類などが挙げられる。ジアルキルパーオキシドとしては、ジクミルパーオキシド、ジ-*t*-ブチルパーオキシド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(*t*-ブチルパーオキシ)-3-ヘキシン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(*t*-ブチルパーオキシ)-ヘキサン、1, 3-ビス(*t*-ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼンなどが挙げられる。ジアシルパーオキシドとして、ベンゾイルパーオキシド、イソブチルパーオキシドなどが挙げられる。パーオキシエステルとして、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス(ベンゾイルパーオキシ)-ヘキサン、*t*-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネートなどなどが挙げられる。

[0043] ポリアミン系架橋剤は、2つ以上のアミノ基を有する化合物であって、脂肪族炭化水素や芳香族炭化水素の複数の水素がアミノ基またはヒドラジド構造、すなわち-CONHNH₂で表される構造に置換されたものである。ポリアミン系架橋剤としては、脂肪族多価アミン類、芳香族多価アミン類、ヒドラジド構造を2つ以上有する化合物などが挙げられる。脂肪族多価アミン類としては、ヘキサメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミンカルバメート、テトラメチレンペンタミン、ヘキサメチレンジアミン-シナムアルデヒド付加物、ヘキサメチレンジアミン-ジベンゾエート塩などが挙げられる。芳香族多価アミン類としては、4, 4'-メチレンジアニリン、4, 4'-オキシジフェニルアミン、*m*-フェニレンジアミン、*p*-フェニレンジアミン、4, 4'-メチレンビス(*o*-クロロアニリン)などが挙げられる。ヒドラジド構造を2つ以上有する化合物としては、イソフタル酸ジヒドラジド、アジピン酸ジヒドラジド、セバシン酸ジヒドラジドなどが挙げられる。

[0044] 架橋剤の配合量は、架橋剤の種類により異なるが、ニトリル共重合ゴム(A) 100重

量部に対して、0.1〜10重量部、好ましくは0.3〜7重量部、特に好ましくは0.5〜5重量部である。架橋剤の使用量が少なすぎると圧縮永久歪みが大きくなり、多すぎると耐屈曲疲労性に劣る。

- [0045] 硫黄系架橋剤を用いる場合は、通常、架橋促進剤を併用する。架橋促進剤としては、亜鉛華、スルフェンアミド系架橋促進剤、グアニジン系架橋促進剤、チアゾール系架橋促進剤、チウラム系架橋促進剤、ジチオ酸塩系架橋促進剤などが挙げられる。架橋促進剤の使用量は特に限定されず、架橋物の用途、要求性能、硫黄架橋剤の種類、架橋促進剤の種類などに応じて決めればよい。
- [0046] 有機過酸化物を用いる場合は、通常、架橋助剤を併用する。架橋助剤としては、トリアリルシアヌレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、N, N'-m-フェニレンビスマレイミドなどが挙げられる。これらは、クレー、炭酸カルシウム、シリカなどに分散させ、ポリマーアロイの加工性を改良したものを使用してもよい。架橋助剤の使用量は特に限定されず、架橋物の用途、要求性能、架橋剤の種類、架橋助剤の種類などに応じて決めればよい。
- [0047] 本発明に係る架橋性のポリマーアロイの調製方法は、特に限定されず、架橋剤をゴムに配合する公知の方法で行えばよい。但し、架橋剤の配合は、混合時に架橋が進行しないように、剪断発熱の起きにくい方法で行うのが好ましい。例えば、架橋剤を配合しないでバンバリー混合した後、架橋剤を配合してロールで最終混合するのが好ましい。
- [0048] 架橋物
- 本発明においては、上記架橋性のポリマーアロイを、該ポリマーアロイに含まれる架橋剤の架橋開始温度以上に加熱することにより架橋物とすることができる。架橋温度は、アクリル樹脂(B)の特性に応じて架橋温度を決めればよいが、一般の架橋剤においては、好ましくは100〜200℃、より好ましくは130〜190℃、特に好ましくは140〜180℃である。温度が低すぎると架橋時間が長くなりすぎたり、架橋密度が低くなりすぎたりするおそれがある。温度が高すぎると成形不良を生じるおそれがある。
- [0049] また、架橋時間は、架橋方法、架橋温度、形状などにより異なるが、1分以上、5時間以下の範囲が架橋密度と生産効率の面から好ましい。また、成形の形状、大きな

どによっては、表面が架橋していても、内部まで十分に架橋していない場合があるので、二次架橋を行ってもよい。

[0050] 架橋するための加熱方法としては、プレス加熱、蒸気加熱、オーブン加熱、熱風加熱などのゴムの架橋に用いられる方法から適宜選択すればよい。

[0051] 上述した架橋物は、ガソリン透過量が小さく、脆化温度が低く、耐オゾン性に優れ、しかも耐燃料油性(特に耐アルコール混合ガソリン性)に優れている。そのため、ホース、ベルト、シール及びロールなどの工業部品の材料として好適に用いられる。具体的には、燃料ホース、タイミングベルト、パッキン、オイルシール、OAロール、自動車内装部材、燃料系のシール、ガスケットなどの材料として好適である。中でも、燃料ホースの材料として特に好適である。

[0052] 燃料ホース

本発明に係る燃料ホースは、上述した架橋物で構成される。その構造は、特に限定されず、単層に限らず、他のゴム層や樹脂層などを有する2層以上の多層構造にしてもよい。燃料ホースの製造方法は、特に限定されず、従来公知の方法で製造されるが、好ましくは、上述した架橋剤を含む架橋性のポリマーアロイを、射出成形、押出成形などの従来公知の成形方法によって、所定形状のホースに成形し、スチーム架橋などの方法により、架橋させて製造する。

[0053] 本発明の燃料ホースは、特に、耐ベーパー燃料透過性にも優れていることから、自動車用燃料ホースとして優れている。自動車用燃料ホースの具体例としては、一般的にフィルターホース、フィルターネックホース、インレットホースなどと呼称される、燃料供給口から燃料タンクへ燃料油を送給するフュエルフィルターホース;燃料タンク内の内圧を大気圧に保持するためのフュエルブリーザーホース;および、燃料タンクで発生するベーパーガソリンをエンジンに送給するフュエルエバポホースまたはフュエルエバポレーションホースと呼ばれるホースなどが挙げられる。さらに、ベーパーホース(フュエルベーパーホース)、燃料ホース、インタンクホースおよびORVR(オンボード・リフューエリング・ベーパー・リカバリー)規制対策用ホースなどと呼ばれているホース類も含まれる。

実施例

[0054] 以下に実施例および比較例を挙げて本発明を具体的に説明する。以下において特に断りのない限り、部数および%は重量基準である。

[0055] 実施例1

まず、次のようにして、アクリル樹脂(B)を作製した。反応容器に、イオン交換水150部、オレイン酸カリウム(乳化剤)1.5部、過硫酸アンモニウム(重合開始剤)0.3部、アクリル酸エチル60部、アクリロニトリル40部を入れ、攪拌しながら、温度80℃で12時間反応させて重合を停止した。得られた重合反応液の一部をサンプリングして、固形分量を測定した結果、重合転化率は98.1%であり、固形分濃度は約39.2%であった。得られたアクリル樹脂(アクリル樹脂b1)は、アクリロニトリル単量体単位量が38.7%であり、平均粒子径約0.11 μm の粒子状であった。アクリル樹脂粒子の大きさは、光散乱法粒度分析計(モデルN4、コールター社製)を用いて測定した。このアクリル樹脂b1の粒子をテトラヒドロフランに溶解させ、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィにてポリスチレンを標準物質として測定した重量平均分子量は約112万であった。この重合反応液を濾過してアクリル樹脂b1の粒子を回収し、回収した粒子を純水に分散させ、再び濾過して回収する洗浄工程を2回行い、次いで乾燥し、アクリル樹脂b1の粒子を得た。この粒子のガラス転移温度を測定したところ21.0℃であった。ガラス移転温度は、示差走査熱量法(DSC法)により測定した。なお、アクリル樹脂b1の粒子は熔融温度を有していなかった。後述するアクリル樹脂b2〜b6も同様であった。

[0056] 次に、ニトリル共重合ゴム(A)として、アクリロニトリル単量体単位量42.5%のアクリロニトリル-ブタジエン共重合ゴム(JIS-K6300に準じて測定したムーニー粘度78)65部と、上記アクリル樹脂b1の粒子35部とを用い、B型バンバリー(キャビティ内温度50℃)を用いて燃料ホース用のポリマーアロイを作製した。

[0057] 得られたポリマーアロイに、カーボンブラック(旭#50、旭カーボン社製)60部、可塑剤A(フタル酸ジオクチル)5部、可塑剤B(アジピン酸エステル、アデカサイザーRS-107、旭電化社製)15部、ステアリン酸1部、酸化亜鉛(亜鉛華#1)5部、硫黄(325メッシュ通過品)0.5部、N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアゾリルスフレンアミド1.5部およびテトラメチルチウラムジスルフィド1.5部を添加して架橋性のポリマーアロイ

を得た。この架橋性のポリマーアロイを、160℃、20分の条件でプレス架橋して、試験用の厚さ2mmの架橋シートを作製した。

[0058] この架橋シートを用い、耐寒性、耐オゾン性、耐ガソリン透過性および耐燃料油性を評価した。

[0059] 耐寒性(低温特性)は、ゲーマンねじり試験(JIS-K6261)により、試験用架橋シートの比弾性率が、それぞれ2、5、10、100になる温度T2、T5、T10、T100(いずれも単位:℃)を求めて評価した。この耐寒性においては、それぞれの温度が低いほど耐寒性に優れる。結果を表1に示した。

[0060] 耐オゾン性は、JIS-K6259に準じて、40℃、オゾン濃度50pphm、50%伸長で、24時間、48時間、96時間、144時間後の状態を評価した。後述するクラックの発生が少ないほど耐オゾン性に優れる。評価は次の略号で示した。

NC:クラックの発生が認められない。

A2, B2:アルファベットはクラック数を表し、Aに比べてBが大きく、Bに比べてCが大きい。数字が大きいほどクラックの大きさが大きい。

Cut:クラックが大きくなり、試験用架橋シートが切断された。結果を表1に示した。

[0061] 耐ガソリン透過性は、燃料油C(イソオクタンとトルエンとを容積比1:1で混合したもの:Fuel-C)について、アルミカップ法により測定して評価した。アルミカップ法は、100ml容量のアルミカップに50mlの燃料油Cを入れ、これに直径61mmの円板状に切り取った厚さ2mmの試験用架橋シートで蓋をし、該シートによりアルミカップ内外を隔てる面積が 25.5m^2 になるように締め具により調整し、該アルミカップを40℃の恒温槽内放置し、24時間毎に重量測定することにより、24時間毎の燃料油Cの透過量P(単位: $\text{g}\cdot\text{mm}/\text{cm}^2\cdot\text{day}$)を測定し、その最大値を透過量とした。透過量の最大値が少ないほど、耐ガソリン透過性に優れる。結果を表1に示した。

[0062] 耐燃料油性(耐アルコール混合ガソリン性)は、JIS-K6258に従い、40℃に調整された燃料油C/エタノール(EtOH)=80/20の混合油に、試験用架橋シートを浸漬し、48時間経過した後の体積膨潤度 ΔV (単位:%)を求めて評価した。体積膨潤度が少ないほど耐燃料油性に優れる。結果を表1に示した。

[0063] 実施例2

アクリロニトリル使用量を変えたこと以外は、実施例1と同様にして、アクリロニトリル単量体単位量47.6%、平均粒子径約0.13 μm 、重量平均分子量111万、ガラス転移温度30.0°Cのアクリル樹脂(アクリル樹脂b2)を得た。

- [0064] このアクリル樹脂b2の粒子40部と、実施例1のアクリロニトリル-ブタジエン共重合ゴム60部とを用いて作製したポリマーアロイを用いた以外は、実施例1と同様にして、試験用の厚さ2mmの架橋シートを作製し、耐寒性、耐オゾン性、耐ガソリン透過性および耐燃料油性を評価した。結果を表1に示した。

[0065] 実施例3

アクリル酸エチルの代わりにアクリル酸n-ブチルを用い、かつアクリロニトリル使用量を変えたこと以外は、実施例1と同様にして、アクリロニトリル単量体単位量44.5%、平均粒子径約0.11 μm 、重量平均分子量115万、ガラス転移温度26.8°Cのアクリル樹脂(アクリル樹脂b3)を得た。アクリル樹脂b3の粒子を用い、実施例1と同様にして、試験用の厚さ2mmの架橋シートを作製し、耐寒性、耐オゾン性、耐ガソリン透過性および耐燃料油性を評価した。結果を表1に示した。

[0066] 実施例4

アクリロニトリル使用量を変えたこと以外は、実施例3と同様にして、アクリロニトリル単量体単位量49.3%、平均粒子径約0.10 μm 、重量平均分子量114万、ガラス転移温度31.8°Cのアクリル樹脂(アクリル樹脂b4)を得た。アクリル樹脂b4の粒子40部と、実施例1のアクリロニトリル-ブタジエン共重合ゴム60部とを用いて作製したポリマーアロイを用いた以外は、実施例1と同様にして、試験用の厚さ2mmの架橋シートを作製し、耐寒性、耐オゾン性、耐ガソリン透過性および耐燃料油性を評価した。結果を表1に示した。

[0067] 比較例1

アクリロニトリル使用量を変えたこと以外は、実施例1と同様にして、アクリロニトリル単量体単位量26.5%、平均粒子径約0.11 μm 、重量平均分子量110万、ガラス転移温度11.2°Cのアクリル樹脂(アクリル樹脂b5)を得た。アクリル樹脂b5の粒子を用い、実施例1と同様にして、試験用の厚さ2mmの架橋シートを作製し、耐寒性、耐オゾン性、耐ガソリン透過性および耐燃料油性を評価した。結果を表1に示した。

[0068] 比較例2

アクリロニトリル使用量を変えたこと以外は、実施例1と同様にして、アクリロニトリル単量体単位量66.5%、平均粒子径約0.13 μm 、重量平均分子量116万、ガラス転移温度51.2°Cのアクリル樹脂(アクリル樹脂b6)を得た。アクリル樹脂b6の粒子を用い、実施例1と同様にして、試験用の厚さ2mmの架橋シートを作製し、耐寒性、耐オゾン性、耐ガソリン透過性および耐燃料油性を評価した。結果を表1に示した。

[0069] [表1]

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 1	比較例 2
(A)ニトリル基含有共重合コモノと(B)アクリル樹脂のブレンド量	65/35	60/40	65/35	60/40	60/40	65/35
(B)アクリル樹脂のアクリロニトリル単量体	38.7	47.6	44.5	49.3	26.5	66.5
耐寒性 (ゲルマツネじり試験)						
T2(°C)	-14.9	-23.3	-3.9	-12.9	-19.6	-21.0
T5(°C)	-34.3	-37.1	-28.2	-33.1	-33.0	-36.8
T10(°C)	-39.3	-42.5	-36.3	-38.1	-37.1	-41.7
T100(°C)	-50.8	-49.1	-48.3	-48.1	-49.8	-50.8
耐ガソリン性 (静的ガソリン劣化試験)						
(試験条件: 50pphm×40°C、50%伸長)						
24(hr)	NC	NC	NC	NC	NC	B3
48(hr)	NC	NC	NC	NC	NC	Cut
96(hr)	NC	NC	NC	NC	NC	---
144(hr)	NC	NC	NC	NC	NC	---
耐ガソリン透過性 (ガソリン透過試験)						
(試験条件 Fuel-C 40°C)						
P (g・mm/cm ² ・day)	408.1	420.0	421.1	416.8	412.9	423.6
耐燃料油性 (燃料混合ガソリン試験)						
(試験条件: 混合油 (Fuel-C/EtOH)、40°C×48hr)						
ΔV(%)	+24.2	+20.3	+27.0	+25.0	+37.5	+19.5

表1に示すように、アクリル樹脂中のアクリロニトリル単量体単位の含有量が本発明の範囲から外れる比較例1および2は、耐寒性および耐ガソリン透過性については優れている。しかしながら、比較例1では、耐燃料油性について劣る傾向があることが確

認された。また、比較例2では、24時間までの短時間で既にクラックが発生し、耐オゾン性が十分でないことが確認された。

[0070] これに対し、アクリル樹脂中のアクリロニトリル単量体単位の含有量が本発明の範囲内の実施例1〜4は、耐寒性、耐ガソリン透過性および耐燃料油性の他に、50%伸長という厳しい条件下でも、クラックを生じず、耐オゾン性にも優れていることが確認された。

[0071] 実施例5

実施例1のアクリロニトリル−ブタジエン共重合ゴムの量を75部、アクリル樹脂b1の量を25部とした以外は、実施例1と同様にして、試験用の厚さ2mmの架橋シートを作製し、耐寒性、耐オゾン性、耐ガソリン透過性および耐燃料油性を評価したが、いずれも実施例1とほぼ同様の結果が得られた。

[0072] 比較例3

実施例1のアクリロニトリル−ブタジエン共重合ゴムの量を35部、アクリル樹脂b1の量を65部とした以外は、実施例1と同様にして、試験用の厚さ2mmの架橋シートを作製し、耐寒性、耐オゾン性、耐ガソリン透過性および耐燃料油性を評価した。その結果、いずれも実施例1とほぼ同様の結果が得られたが、ゴム弾性が失われる傾向があった。

[0073] 比較例4

実施例1のアクリロニトリル−ブタジエン共重合ゴムの量を95部、アクリル樹脂b1の量を5部とした以外は、実施例1と同様にして、試験用の厚さ2mmの架橋シートを作製し、耐寒性、耐オゾン性、耐ガソリン透過性および耐燃料油性を評価した。その結果、耐寒性、耐ガソリン透過性および耐燃料油性についてはいずれも実施例1とほぼ同様の結果が得られたが、耐オゾン性が低下する傾向があった。

[0074] 以上、実施例5、比較例3及び比較例4の結果より、アクリル樹脂(B)の含有量が60%を超えるポリマーアロイ(比較例3)は、ゴム弾性に劣り、アクリル樹脂の含有量が10%に満たないポリマーアロイ(比較例4)は、耐オゾン性が低下している。

[0075] これに対し、アクリル樹脂(B)の含有量が10〜60%の範囲である本発明のポリマーアロイは、耐寒性、耐オゾン性、耐ガソリン透過性及び耐燃料油性に優れている(

実施例5)。

産業上の利用可能性

[0076] 以上説明してきたように、本発明によれば、耐寒性および耐ガソリン透過性を維持しつつ、耐オゾン性および耐燃料油性(特に耐アルコール混合ガソリン性)のバランスに優れた、燃料ホース用材料として好適なポリマーアロイと、該ポリマーアロイの架橋物と、該架橋物で構成された燃料ホースとを、提供することができる。

請求の範囲

- [1] ニトリル共重合ゴム(A)を40〜90重量%、及びアクリル樹脂(B)を10〜60重量%含有して成り、
前記アクリル樹脂(B)が、(メタ)アクリル酸エステル単量体単位と α 、 β -エチレン性不飽和ニトリル単量体単位とを有し、
前記 α 、 β -エチレン性不飽和ニトリル単量体単位の、前記アクリル樹脂(B)の総量に対する含有量が27重量%超過、65重量%以下であるポリマーアロイ。
- [2] 前記ニトリル共重合ゴム(A)が、 α 、 β -エチレン性不飽和ニトリル単量体単位を含むものであり、該 α 、 β -エチレン性不飽和ニトリル単量体単位の、前記ニトリル共重合ゴム(A)中の含有量が30〜80重量%である請求項1に記載のポリマーアロイ。
- [3] 前記(メタ)アクリル酸エステル単量体単位の、前記アクリル樹脂(B)中の含有量が40〜65重量%である請求項1に記載のポリマーアロイ。
- [4] 前記 α 、 β -エチレン性不飽和ニトリル単量体単位の、前記アクリル樹脂(B)の総量に対する含有量が35重量%以上、60重量%以下である請求項1に記載のポリマーアロイ。
- [5] 前記ニトリル共重合ゴム(A)の、前記ニトリル共重合ゴム(A)および前記アクリル樹脂(B)の総量に対する含有量が60〜80重量%である請求項1に記載のポリマーアロイ。
- [6] 前記アクリル樹脂(B)の、前記ニトリル共重合ゴム(A)および前記アクリル樹脂(B)の総量に対する含有量が20〜40重量%である請求項1に記載のポリマーアロイ。
- [7] 架橋剤をさらに含有する請求項1に記載のポリマーアロイ。
- [8] 請求項7に記載のポリマーアロイを架橋してなる架橋物。
- [9] 請求項8に記載の架橋物で構成される燃料ホース。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/008983

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08L9/02, C08L33/06, C08L33/18, F16L11/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08L9/02, C08L33/06, C08L33/18, F16L11/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	JP 2003-259232 A (JSR Corp.), 10 September, 2003 (10.09.03), Claims 1, 6; Par. Nos. [0038], [0053], [0069]; example 3 & EP 1469018 A1 & WO 2003/55925 A1	1-9
P, X	JP 2004-91506 A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 25 March, 2004 (25.03.04), Claims; comparative example 2 & WO 2004/20516 A1	1-9
X	JP 2003-26861 A (JSR Corp.), 29 January, 2003 (29.01.03), Claims 1 to 3; Par. Nos. [0001], [0007], [0034] (Family: none)	1-9

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
16 December, 2004 (16.12.04)

Date of mailing of the international search report
11 January, 2005 (11.01.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/008983

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2001-151946 A (Tokai Rubber Industries, Ltd.), 05 June, 2001 (05.06.01), Claims (Family: none)	1-9
A	JP 2000-290816 A (Showa Kabushiki Kaisha), 17 October, 2000 (17.10.00), Claims (Family: none)	1-9

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08L9/02、C08L33/06、C08L33/18、F16L11/04

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08L9/02、C08L33/06、C08L33/18、F16L11/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2004年

日本国登録実用新案公報 1994-2004年

日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
PX	JP 2003-259232 A (ジェイエスアール株式会社) 2003.09.10, 請求項1、6、【0038】、【0053】、 【0069】段落、実施例3 & EP 1469018 A1 & WO 2003/55925 A1	1-9
PX	JP 2004-91506 A (日本ゼオン株式会社) 2004.03.25, 特許請求の範囲、比較例2 & WO 2004/20516 A1	1-9

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

16.12.2004

国際調査報告の発送日

11.1.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

宮本 純

4J

3041

電話番号 03-3581-1101 内線 3455

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P 2003-26861 A (ジェイエスアール株式会社) 2003.01.29, 請求項1~3, 【0001】、【0007】、【0034】段落 (ファミリーなし)	1-9
A	J P 2001-151946 A (東海ゴム工業株式会社) 2 001.06.05, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-9
A	J P 2000-290816 A (ショーワ株式会社) 200 0.10.17, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-9